

Agroressources pour une chimie durable

Françoise Silvestre (*coordinatrice*), Jean-Marie Aubry, Thierry Benvegna, Jocelyne Brendlé, Morgan Durand, Aurélie Lavergne, Christophe Len, Valérie Molinier, Zéphirin Mouloungui, Daniel Plusquellec et Ying Zhu

Résumé La chimie des ressources renouvelables est bien au cœur du développement durable. La biomasse offre une importante source de matières premières, idéales pour le développement de molécules fonctionnelles ou intermédiaires de synthèse telles que le carbonate de glycérol ou le glycidol, les nouveaux tensioactifs biocompatibles et biodégradables à base de sucres, les composites argile-extrait glycoprotéique d'algues vertes et les nouveaux solvants et composés hydrotropes dérivés de l'isosorbide.

Mots-clés Ressources renouvelables, chimie verte, molécules fonctionnelles, intermédiaires de synthèse, développement durable.

Abstract **Agro-resources for a sustainable chemistry**
The renewable resources chemistry is well an important part of sustainable development. The biomass offers an important source of raw materials, ideal for the development of functional or intermediate molecules for chemical synthesis such as glycerol carbonate or glycidol, new biocompatible and biodegradable sugar-based surfactants, composites of clay and green algae glycoproteic extract and new solvents and "solvo-surface active" compounds derived from isosorbide.

Keywords Renewable resources, green chemistry, functional and intermediate molecules of synthesis, sustainable development.

La chimie du végétal est bien au cœur du développement durable. Les matières végétales ou agroressources, et plus largement la biomasse terrestre et marine, immense réservoir de molécules simples ou plus élaborées, constituent une source inestimable de matières premières pour une chimie nouvelle associant, dans un juste équilibre, progrès sociétaux, intérêts économiques et faibles impacts environnementaux. L'utilisation de biomasse, en substitution des ressources fossiles, représente bien une voie privilégiée du développement de cette chimie durable.

Ce thème, centré sur l'utilisation de matières premières renouvelables pour le développement de molécules fonctionnelles, intermédiaires de synthèses ou synthons, est illustré dans la suite de cet article autour de quatre grands sujets : la chimie du glycérol, les nouveaux tensioactifs synthétisés à partir de matières premières végétales d'origine agricole ou marine, les composites argile-extrait glycoprotéique d'algues vertes dans le domaine de la cosmétique, et les nouveaux solvants et composés hydrotropes à partir de matières premières renouvelables.

La chimie du glycérol

Synthèse et réactivité chimiques des synthons glycérolyques anhydres

Molécule clé dans la genèse des triglycérides des huiles et des graisses naturelles, la quantité de glycérine est de 15 % dans l'huile de coprah, 11 % dans l'huile de palme, 10 % dans les huiles de colza, tournesol, soja et 9 % dans l'huile de

poisson. À l'opposé, dans l'industrie, la glycérine est le sous-produit de l'oléochimie. À chaque transformation lipochimique des huiles et graisses naturelles en bases oléochimiques (acides gras, esters gras, alcools gras, savons, etc.), l'industrie oléochimique co-génère du glycérol (figure 1).

Près de 1,2 millions de tonnes de glycérine ont été utilisés dans des applications diverses à travers le monde, soit à partir de la glycérine de grade pur à 99,8 % ou de la glycérine aqueuse à 86 %. Sa consommation est répartie entre les produits de soin et savons (26 %), pharmaceutiques (15 %),

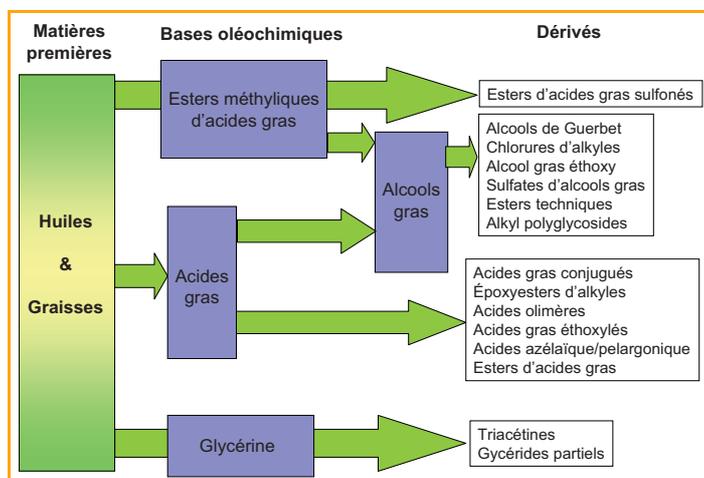


Figure 1 - Diagramme de conversion des huiles et graisses naturelles en bases et dérivés oléochimiques.

alimentaires (11 %), tabac et triacétine (11 %), polyuréthanes (11 %), résines alkydes (7 %) et autres usages (15 %) [1].

Les producteurs des bases oléochimiques ne cessent d'encourager la diversification des utilisations basées sur le glycérol afin de rétablir d'une part l'équilibre entre l'offre et la demande des marchés et de ménager d'autre part les marchés des esters méthyliques et acides gras en forte expansion, notamment en Europe et en Asie du Sud-Est [2]. En Malaisie, la capacité de production de biodiesel en 2008 est de 1,5 millions de tonnes, soit une capacité de glycérine brute de 155 000 t [1]. Comme les acides gras et esters gras, la glycérine devient une matière première disponible qui contribue à la valeur ajoutée de l'industrie oléochimique. De nouvelles opportunités s'ouvrent pour la lipochimie.

On peut citer quelques annonces industrielles de transformation de la glycérine en épichlorhydrine : Solvay, 10 000 t (France, 2007), 100 000 t (Thaïlande, 2008), Dow Chemicals, 150 000 t (Chine, 2009-2010) ; de la glycérine en 1,2-propylène glycol (*figure 2*) ; et de la glycérine en 1,3-propylène glycol par voie fermentaire. Il est de notre ambition de trouver des débouchés industriels à ce substrat disponible par des approches de rupture scientifique, voire technologique.

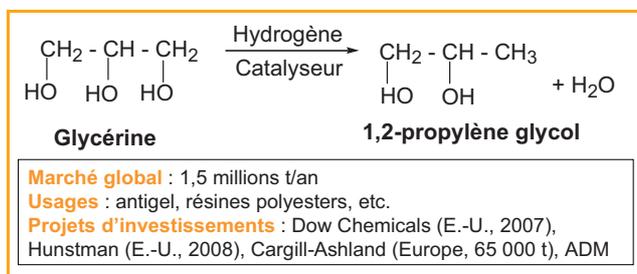


Figure 2 - Transformation industrielle de la glycérine en 1,2-propylène glycol.

Plate-forme chimique en C₃ de la chimie du glycérol/ carbonate de glycérol/glycidol

Les travaux de recherche menés sur la chimie du glycérol répondent à ces attentes. Ils ont pour objectif stratégique de contribuer au maintien et à la compétitivité de la chaîne de produits : graines de colza → huile → ester → biocarburant, fortement soutenue par les organismes publics de recherche, par le Ministère de la Recherche et celui de l'Agriculture, ainsi que par l'Organisation nationale interprofessionnelle des oléagineux (ONIDOL).

L'objectif scientifique et technologique principal est l'étude des transformations de la glycérine naturelle en vue de la synthèse dirigée des agro-synthons en C₃ hautement réactifs. La *figure 3* illustre les routes de transformation du glycérol en deux synthons majeurs : le carbonate de glycérol et le glycidol. L'étude de leur réactivité ouvre la voie à la synthèse et au développement des agents interfaciaux non ioniques que sont les esters de glycérol et d'acides gras ou monoglycérides purs « CHO » et les uréthanes de glycérol et d'acides gras « CHON ».

• Synthèse catalytique du carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol est le premier maillon de la chaîne de génération de synthons en C₃ du glycérol. Il est activé par l'insertion du motif carbonate, en faisant réagir le glycérol en présence de sources de carbonates organiques ou minérales, afin de parvenir à l'hétérocyclisation de deux groupements hydroxyles vicinaux du glycérol en motif

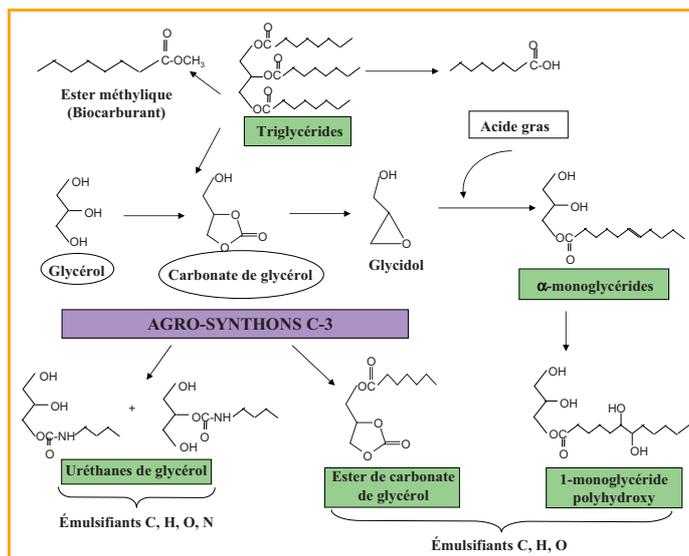


Figure 3 - Filière intégrée de consommation de la glycérine de la filière biodiesel.

cyclocarbonate. Selon la nature du réactif donneur du carbonate, on distingue deux méthodes d'hétérocyclisation du glycérol : la transcarbonatation catalytique du glycérol par les carbonates organiques et la carbonylation catalytique du glycérol par l'urée. La carbonatation du glycérol par l'urée catalysée par le sulfate de zinc s'inscrit dans une démarche systématique d'amélioration de la compétitivité de procédé de synthèse du carbonate de glycérol.

Six points fondamentaux ont guidé les efforts de recherche pour la mise au point d'un nouveau procédé de synthèse du carbonate de glycérol appelé « procédé urée » :

- L'urée est un co-réactif donneur de carbonate minéral, peu onéreux. C'est la forme masquée du CO₂. Ainsi, le procédé « urée » contribue à la séquestration aliphatique du dioxyde de carbone sous forme de carbonate de glycérol.
- L'étude et la compréhension du mécanisme de la réaction de l'urée avec le glycérol ont permis la recherche de l'amélioration du rendement de la réaction et de celui du procédé. Un processus catalytique est développé au détriment du processus stœchiométrique. Il s'appuie sur la mise en œuvre de sulfate de zinc et sur la connaissance de la nature, du nombre et de la force des sites catalytiques de Lewis des sulfates métalliques recyclables, responsables de la catalyse hétérogène en système polyphasique.
- La mise en évidence des étapes chimiques élémentaires et des intermédiaires chimiques de la carbonylation catalytique du glycérol qui implique deux étapes consécutives *in situ* : carbamoylation et carbonylation du glycérol [3].
- Les évolutions cinétiques comparables de ces étapes chimiques élémentaires permettent de prédire les modifications des concentrations globales en co-produits : carbonate de glycérol et ammoniac gazeux.
- La co-génération de l'ammoniac gazeux caractérise la mise en œuvre d'un procédé « flash » grâce aux effets conjugués catalytiques et physiques. La nucléation du sulfate de zinc et la production de l'ammoniac gazeux *in situ* entraînent une modification de la composition du système réactionnel [4]. En modulant la pression à température constante et par élimination de l'ammoniac gazeux, on réalise la modification de l'état d'équilibre du système réactif en faveur d'un taux élevé de transformation du glycérol en carbonate de glycérol.

- La purification du carbonate de glycérol a été étudiée dans un réacteur/évaporateur à film mince afin de séparer le carbonate de glycérol au fur et à mesure de sa formation. Il est ainsi isolé sans dégradation à des puretés supérieures à 94 % [5].

• Réactivité chimique du carbonate de glycérol

- Chimie des oligomères du carbonate de glycérol : synthèse du glycidol

Produit industriellement par des procédés laborieux de synthèse et de purification à partir de l'alcool allylique d'origine pétrochimique, le glycidol est aujourd'hui le synthon de deuxième génération de notre schéma intégré de valorisation de la glycérine naturelle. L'hétérocyclisation de deux groupes hydroxyles vicinaux du glycérol insère un groupement cyclocarbonate dans le squelette de la molécule du glycérol. À l'instar des unités cyclocarbonate, il a été exploité comme siège de l'oligomérisation du carbonate de glycérol. C'est par le biais de la problématique de la catalyse bifonctionnelle de l'oligomérisation qu'a été abordée l'ouverture cationique et/ou anionique du site cyclocarbonate. Les résultats des travaux de l'oligomérisation du carbonate de glycérol suivie de la dépolymérisation contrôlée sous l'action des zéolites bifonctionnelles à effet catalytique et effet cage ont ouvert la voie à la mise au point d'un nouveau procédé de synthèse sélective et quantitative du glycidol [6].

La synthèse one-pot du glycidol se déroule en catalyse hétérogène polyphasique liquide (carbonate de glycérol/glycérol 75/25 en rapport massique)/solide (zéolite A)/gaz (glycidol-CO₂) selon les cinq étapes suivantes : i) diffusion du carbonate de glycérol et du glycérol vers les sites catalytiques de la zéolite A, ii) adsorption des molécules à la surface des sites de la zéolite A, iii) réaction de surface entre le carbonate de glycérol et le glycérol agissant par son centre réactionnel nucléophile fort, iv) désorption et diffusion du glycidol gazeux et du dioxyde de carbone gazeux, et v) recyclage du glycérol et des sites de la zéolite A.

La zéolite A est le catalyseur adapté à la transformation des co-réactifs liquides carbonate de glycérol et glycérol vers des produits gazeux (glycidol et CO₂) (figure 4). Un grade de glycidol à 99 % est isolé après une purification flash de quelques secondes [5].

Les deux procédés unitaires de fabrication du carbonate de glycérol et du glycidol à partir du glycérol sont économiques, propres, sobres et productifs. Ils contribuent énormément à la maîtrise du prix de la glycérine de la filière

biodiesel et à la réduction des prix de ces deux synthons. La disponibilité du carbonate de glycérol et du glycidol permet d'étudier leur réactivité et transformation en molécules plus élaborées (esters de carbonate de glycérol, monoglycérides purs, polyhydroxy monoglycérides purs, etc.). Une chimie systématique est opérée à partir du carbonate de glycérol et du glycidol anhydres pour aller vers une consommation forte de la glycérine. La fabrication des surfactants non ioniques, ioniques ou amphotères est ouverte à partir du glycidol anhydre « végétal » à un meilleur niveau de compétitivité technologique, écologique et économique.

- Nouveaux systèmes réactionnels pour la mise au point de nouveaux procédés de synthèse des composés multifonctionnels en C₃ : synthèse des esters gras de carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol forme avec les acides et esters gras des systèmes binaires non miscibles. Différents paramètres ont été étudiés : i) la solubilité de ces co-réactifs par la détermination des paramètres de solubilité et du rayon de la sphère de solubilité (R) de Hansen du carbonate de glycérol, des acides gras et de l'oléate de méthyle de tournesol oléique [7] ; ii) le pouvoir comptabilisant de l'ester de carbonate de glycérol (produit final) sur les co-réactifs par le suivi de l'évolution de la tension interfaciale des systèmes composés de carbonate de glycérol/acide gras/ester de carbonate de glycérol ou de carbonate de glycérol/ester gras/ester de carbonate de glycérol pour les réactions étudiées : l'estérification et l'alkoolyse. L'évolution de la tension interfaciale des systèmes est suivie en fonction du temps et de la concentration en ester de carbonate de glycérol dilué dans l'acide gras ou dans l'ester gras [8].

En examinant les valeurs des sphères de solubilité des réactifs à chaînes acyles grasses et du carbonate de glycérol, on comprend mieux leur non-miscibilité. Les valeurs de ces paramètres les classent parmi les composés hydrophobes tandis que le carbonate de glycérol est un mono-alcool doué de propriétés de polarité élevées assorties de propriétés donneur-accepteur de liaisons hydrogène. Pour permettre à la réaction d'avoir lieu, il est impératif d'associer des catalyseurs amphiphiles, pénétrant les mélanges pseudo-ternaires carbonate de glycérol/acide gras-ester de carbonate de glycérol ou carbonate de glycérol/esters gras-esters de carbonate de glycérol. L'acide p-toluène sulfonique s'est avéré être un agent catalytique amphiphile, capable d'organiser le milieu carbonate de glycérol dans l'acide octanoïque, dans une zone hydrophile au sein d'un milieu hydrophobe constitué essentiellement de l'octanoate de carbonate de glycérol compatibilisant de l'acide octanoïque. La réaction d'estérification s'effectue simultanément à l'interface carbonate de glycérol/acide octanoïque et au sein de la phase hydrophobe du système mixte acide gras-ester de carbonate de glycérol.

En présence des catalyseurs organostanniques amphiphiles, l'acylation du carbonate de glycérol par alkoolyse implique également l'hypothèse de la solubilisation du carbonate de glycérol dans la phase hydrophobe mixte : ester méthylique-ester de carbonate de glycérol de tournesol oléique dans des micelles inverses. De par sa nature amphiphile, l'oxyde de dibutyl étain permet la mise en contact des sites réactifs du carbonate de glycérol hydrophile et de l'ester méthylique de tournesol oléique hydrophobe. La synthèse quantitative des esters de carbonate de glycérol avec des rendements de 60-95 % est interprétée de cette façon par le biais de l'établissement des liaisons non covalentes.

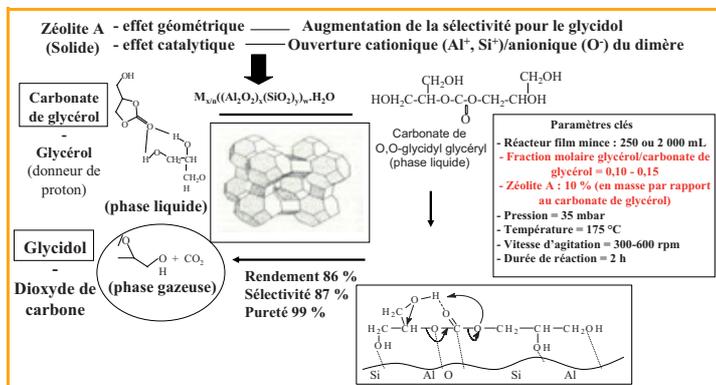


Figure 4 - Étude et mise au point d'un nouveau procédé de synthèse sélective et quantitative du glycidol par oligomérisation du carbonate de glycérol suivie de la dépolymérisation contrôlée sous l'action des zéolites difonctionnelles.

Perspectives

Ces stratégies de recherche de nouvelles voies de synthèse contribuent à créer des nouveaux systèmes, sources de connaissance de la réactivité des agro-synthons en C₃. Ici, les aspects structuraux et fonctionnels sont fondamentaux pour la maîtrise de la réactivité du carbonate de glycérol. Ce sont de nouveaux outils en synthèse organique et en chimie fine qui seront exploités et amplifiés dans le cadre de la chimie durable privilégiant les processus catalytiques.

Dans le cadre des approches cognitives, les recherches s'orientent vers la connaissance de la structure et des propriétés moléculaires du carbonate de glycérol. L'objectif est d'établir une véritable monographie de cette molécule « nouvelle » afin de s'attacher à l'étude de sa réactivité chimique dans des systèmes réactionnels appropriés pour sa fonctionnalisation dirigée et sa transformation en molécules multifonctionnelles aux propriétés nouvelles. Le carbonate de glycérol présente une structure ambidente avec un groupement cyclocarbonate à cinq chaînons à forte densité électronique au caractère apolaire marqué, substitué par un groupement hydroxyméthyle exocyclique polaire. C'est cette dualité structurale qui fait son intérêt en tant que monomère d'oligomérisation en chimie des macromolécules, solvant/réactif en chimie de substitution ou en chimie de synthèse.

Nouveaux pesticides dérivés du glycérol

L'industrie chimique mondiale est largement représentée dans le domaine de la protection des plantes avec 400 millions de tonnes de matières actives produites en 2006 et plus de 100 000 substances existantes. La France est le premier consommateur européen de produits de protection des cultures avec 76 100 t de substances actives utilisées (chiffre d'affaires : 2 milliards sur les 30 milliards d'euros du marché mondial) et le troisième mondial derrière les États-Unis et le Japon. Cette utilisation à grande échelle nécessite la prise en compte stricte de mesures de sécurité en raison de leur impact potentiel sur les utilisateurs, l'environnement et les consommateurs des produits agricoles. Ainsi la réduction des risques liés aux produits de protection des plantes est une démarche volontaire initiée conjointement par les Ministères en charge de l'Agriculture, de l'Écologie, de la Santé et de l'Économie (Plan interministériel 2006-2009, 28 juin 2006). Même si les substances actuellement utilisées sont totalement évaluées pour les risques liés à leur utilisation, l'objectif de ce plan est de réduire de moitié les quantités vendues. Cependant, il n'est pas pensable d'éliminer totalement les traitements des cultures par des produits de synthèse. Par voie de conséquence, la mise sur le marché de nouvelles substances encore plus sélectives et plus respectueuses de l'environnement reste plus que jamais d'actualité. Dans ce cadre, la synthèse de nouveaux dithiocarbamates dérivés de substances naturelles de type glycérol par chimie verte ayant une activité antifongique supérieure et une toxicité inférieure aux produits existants (indice de sélectivité) semble en adéquation avec la politique mise en place par les autorités nationales et européennes.

La synthèse d'esters et de diesters dithiocarbamiques dérivés d'hydrates de carbones et d'itols, à potentialité fongicide, a été réalisée par Len *et coll.* [9-11] à l'exemple des esters **1-3** (figure 5). Il est à noter que ces composés ont été obtenus par synthèse organique classique et sont préparés actuellement selon des procédés respectueux de l'environnement.

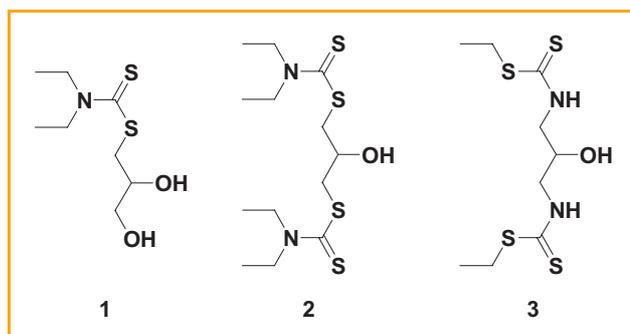


Figure 5 - Dithiocarbamates dérivés du glycérol 1-3.

Une étude structure-activité [10-11] a montré (i) que les esters **1-3** possèdent une activité antifongique contre des champignons de grandes cultures tels *Alternaria brassicae*, *Septoria nodorum* et *Fusarium oxysporum* f. sp. *Lini* par inhibition de la croissance des champignons, et (ii) que le doublement du nombre de groupement thiocarbamoylé augmente l'activité antifongique d'un facteur supérieur à deux. De plus, il est à noter que les diesters dithiocarbamiques de glycérol **2** et **3** ont montré une inhibition de la croissance de *F. oxysporum* f. sp. *Lini* *in vitro* (30 et 27 %).

Vers la synthèse de nouvelles molécules d'intérêt à partir du glycérol via l'acroléine

L'acroléine, molécule de la famille des énal de faible poids moléculaire (56,06 g.mol⁻¹), est un intermédiaire clé pour la synthèse de nombreuses molécules d'intérêt intervenant dans les secteurs de la parfumerie et de l'industrie pharmaceutique. Cette molécule obtenue à partir du propylène est un synthon dérivé de la pétrochimie. Néanmoins, l'acroléine peut être préparée à partir du glycérol soit par transformation thermochimique, soit par l'utilisation de techniques alternatives comme les superfluides (figure 6).

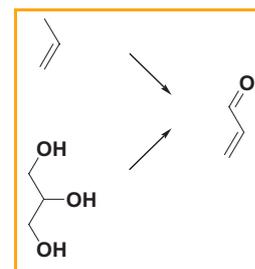


Figure 6 - Synthèse de l'acroléine à partir du propylène et du glycérol.

Nouveaux tensioactifs à partir de matières premières renouvelables d'origine végétale ou marine

La chimie des tensioactifs fournit aujourd'hui une gamme extrêmement variée de produits liés soit directement à notre vie quotidienne (détergents ménagers, formulations cosmétiques, domaine alimentaire, etc.), soit indirectement *via* les besoins industriels croissants (pharmacie, peintures, encres, textiles, revêtements routiers, etc.). L'essentiel de la production mondiale d'agents de surface reste actuellement d'origine pétrochimique. Cependant, l'accroissement de la part des tensioactifs d'origine végétale (20 % en 2002) permet à la fois de répondre à l'image verte souhaitée par le consommateur et à l'application de la récente directive européenne REACH.

Tensioactifs neutres et anioniques dérivés de sucres

La synthèse de tensioactifs à partir de matières premières renouvelables passe par la connexion d'une partie

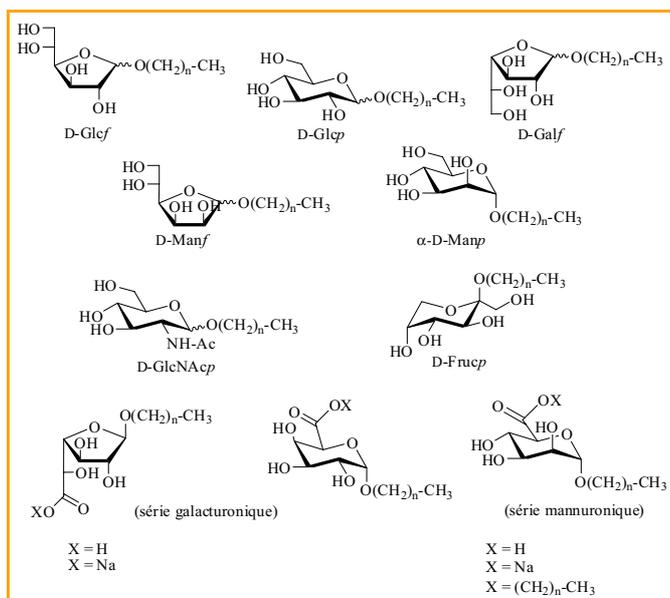


Figure 7 - Alkyl D-glycosides et alkyl D-glycosiduronates préparés à partir de sucres non protégés.

lipophile et d'une partie hydrophile. Pour les tensioactifs purement d'origine naturelle, la partie lipophile est issue de triglycérides transformés, après raffinage, en intermédiaires de base (esters méthyliques et alcools gras notamment). La partie hydrophile est dérivée de sucres. L'intérêt des sucres de faible poids moléculaire pour la production de tensioactifs est basé sur la disponibilité des matières premières en quantités importantes, leur faible coût de production et leur pureté.

Ce paragraphe présente la structure de tensioactifs glycosidiques obtenus à partir de sucres issus des agroressources ou d'algues marines et leurs propriétés physico-chimiques les plus significatives. Les composés les plus représentatifs (figure 7) sont obtenus par une réaction de glycosylation d'alcools gras de condensation en carbone variable par des sucres naturels de type hexose, abondants dans le règne végétal (D-glucose, D-galactose, D-fructose, etc.) et de type uronique (acide D-galacturonique et acide D-mannuronique issus respectivement de pulpes végétales et d'algues marines).

Selon les conditions de glycosylation, l'acide D-galacturonique conduit à des glycosides d'alkyle dans lesquels le sucre adopte une forme furanose (cycle à cinq chaînons) ou une forme pyranose (cycle à six chaînons) avec une configuration anomérique définie [12] (figure 8).

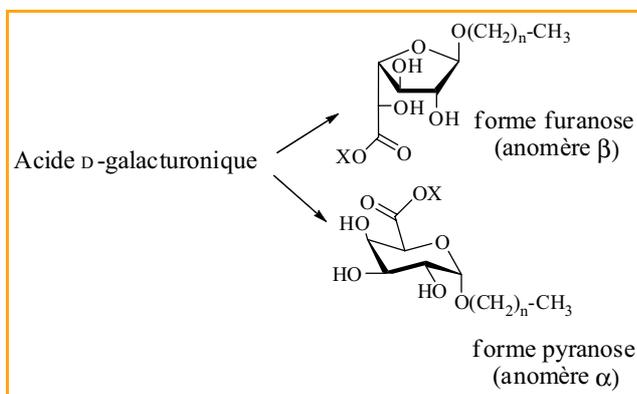


Figure 8 - Structure des glycosides d'alkyle issus de l'acide D-galacturonique.

En série mannuronique, le procédé de synthèse permet d'accéder à la fois aux tensioactifs bicaténaires, c'est-à-dire comportant deux chaînes lipophiles, et aux tensioactifs monocaténaires comportant une seule chaîne lipophile en position anomérique [13] (figure 9).

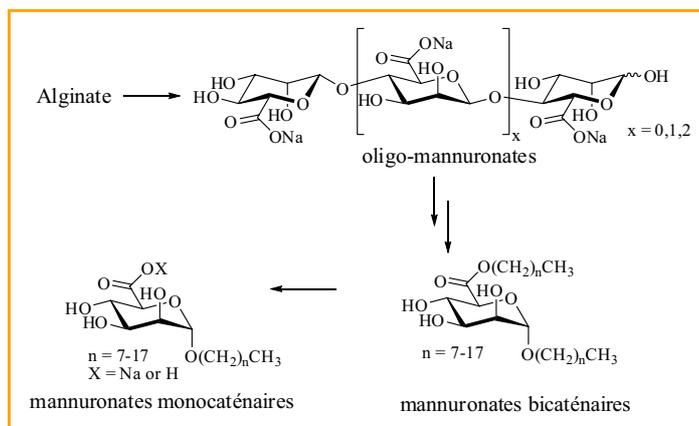


Figure 9 - Structure des tensioactifs mannuronates bicaténaires et monocaténaires issus d'alginate.

L'intérêt des synthèses mises au point réside dans leurs procédés en une seule étape [12, 14], qui évitent ainsi les réactions de protection et déprotection alternées des hydroxyles, dans la maîtrise de la forme pyranosidique ou de la forme furanosidique de la tête polaire selon les propriétés désirées, et enfin dans le contrôle de la configuration anomérique.

Comparés aux dérivés issus de la pétrochimie, les tensioactifs glycosidiques présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes et modulables, notamment en fonction de la nature de la tête polaire (neutre ou anionique, furanosidique ou pyranosidique, etc.) et du nombre et de la longueur des chaînes lipophiles. Les composés furanosidiques abaissent la tension de surface de l'eau à des valeurs de 25-30 mN.m⁻¹ et possèdent des propriétés cristallines liquides intéressantes [15]. Les dérivés anioniques présentent d'excellents pouvoirs moussants et les dérivés bicaténaires possèdent de très bonnes propriétés émulsionnantes [13].

Nouveaux agents émulsifiants cationiques biocompatibles et biodégradables

Les tensioactifs à tête polaire cationique (ou tensioactifs cationiques) ont des applications importantes dans le domaine de la cosmétologie en tant qu'agents désinfectants, biocides ou mouillants, ainsi que dans divers secteurs industriels (industrie minière, peintures et vernis, bâtiment et travaux publics, agroalimentaire, etc.). Les composés actuellement commercialisés, caractérisés par une toxicité importante et une faible biodégradabilité, voient leur usage réduit en raison des effets indésirables sur l'environnement.

Dans ce contexte, la glycine bêtaïne, co-produit de l'industrie sucrière, constitue un substrat de départ potentiel pour la synthèse de tensioactifs cationiques biocompatibles et biodégradables (figure 10). Dans ce paragraphe, seront décrits la synthèse et les propriétés de nouveaux tensioactifs dérivés de la glycine bêtaïne, en visant notamment des agents émulsifiants pour l'industrie routière [16].

Les esters de la glycine bêtaïne sont obtenus selon un procédé robuste, sans solvant et respectueux de

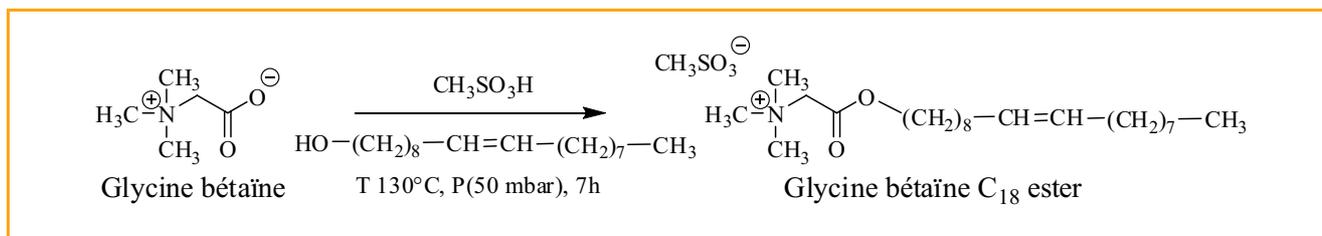


Figure 10 - Synthèse d'émulsifiant de type ester à partir de la glycine bêtaïne.

l'environnement, et présentent les propriétés requises en termes de biocompatibilité et de biodégradabilité.

Dans le cadre d'une convention financée par l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), et en partenariat avec la société Eiffage Travaux Publics et l'ONIDOL (Organisation nationale interprofessionnelle des graines et fruits oléagineux), une formulation Emulgreen® a été développée : produit de la réaction de l'alcool oléique, issu d'huile de colza ou de tournesol, avec la glycine bêtaïne. Des essais sur route ont été réalisés pour valider Emulgreen® dans l'émulsification des bitumes à une température proche de l'ambiante (figure 11) et les études d'écotoxicité ont permis de confirmer la biodégradabilité. La procédure d'enregistrement de la formulation auprès de l'EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) a été menée et la production industrielle est désormais engagée.

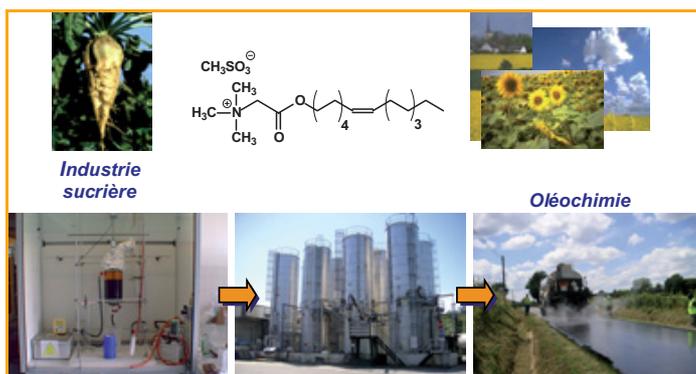


Figure 11 - Du laboratoire à l'essai sur route.

Tensioactifs bolaformes : assemblages supramoléculaires et applications

Les tensioactifs bolaformes sont des composés contenant deux têtes polaires liées entre elles par l'intermédiaire d'un ou plusieurs segments hydrophobes. Des structures bolaformes complexes sont présentes dans le règne des archaebactéries (*Archaea*) où elles renforcent la stabilité des membranes de ces micro-organismes soumis à des conditions extrêmes de température, de pH et/ou de salinité.

Parallèlement à un programme dédié à la compréhension des paramètres moléculaires impliqués dans la stabilisation des membranes d'*Archaea*, la synthèse de nouveaux tensioactifs bipolaires à partir de ressources renouvelables a été réalisée. Pour des applications conventionnelles, les tensioactifs bolaformes sont considérés comme moins efficaces que les tensioactifs classiques, mais ils sont par contre susceptibles de conduire à des assemblages supramoléculaires originaux.

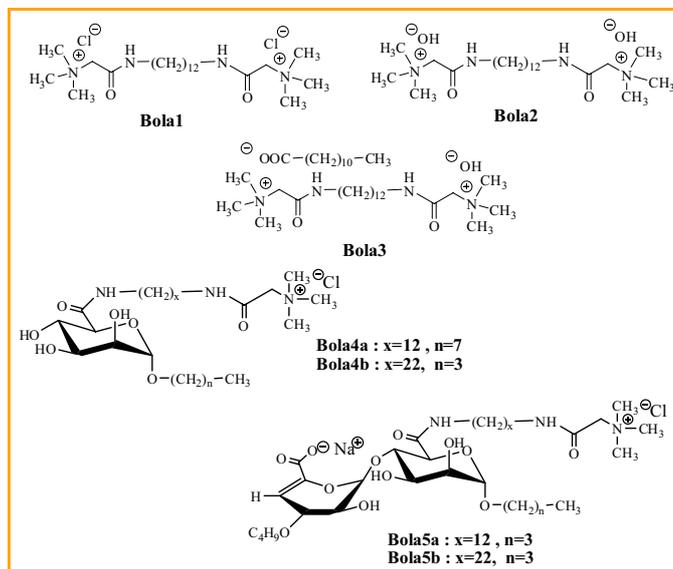


Figure 12 - Structure des bolaformes bola1-bola5

Dans ce paragraphe, seront décrites les structures et les propriétés de deux familles de composés bolaformes (figure 12) [16-17] :

- une famille de bolaformes à têtes polaires cationiques issus de la glycine bêtaïne : le composé **bola1** est obtenu par N-acylation de la 1,12-dodécaméthylène diamine ; le composé **bola2**, sous forme d'hydroxyde, est obtenu par échange de contre-ion ; l'échange de l'un des contre-ions par un anion de l'acide laurique conduit au bolaforme dissymétrique **bola3** ;

- une famille de bolaformes dissymétriques **bola4a,b** et **bola5a,b** comportant une tête cationique issue de la glycine bêtaïne et une tête polaire saccharidique neutre (**bola4a,b**) ou anionique (**bola5a,b**) obtenue à partir d'alginate.

Les propriétés lyotropes des deux familles de bolaformes, et notamment leurs agrégats supramoléculaires en milieu aqueux, ont fait l'objet d'études par microscopie électronique à transmission (cryofracture) et par diffusion de la lumière. La figure 13 présente quelques résultats de microscopie par cryofracture.

En milieu aqueux dilué et à température ambiante, le composé dissymétrique **bola3** conduit spontanément à des vésicules (figure 13a). L'absence de plan de fracture indique clairement que les monomères adoptent une conformation transmembranaire étirée. Lorsque les préparations sont chauffées à 60 °C sous sonication, la microscopie montre des surfaces concaves et convexes caractéristiques de vésicules en bicouches (figure 13b), indiquant que les monomères adoptent une conformation en U. Ce comportement original, fonction de la température, représente une approche innovante pour le contrôle de la conformation des monomères dans des agrégats supramoléculaires.

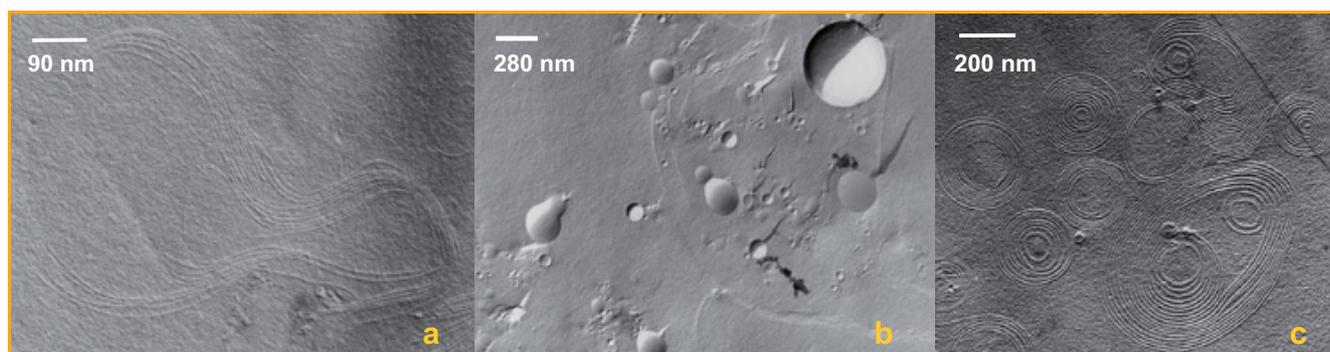


Figure 13 - Microscopie électronique par cryofracture : (a) **Bola3**, 20 °C, sans sonication ; (b) **Bola3**, 60 °C, après sonication ; (c) **Bola4b**, 25-30 °C.

Le composé **bola4b** (figure 13c) possédant un segment hydrophobe en C22 entre les deux têtes polaires, conduit à des vésicules multilamellaires dans lesquelles les monomères adoptent une conformation étirée. Ces vésicules sont stables à des températures supérieures à 60 °C.

Conclusions et perspectives

Les biomolécules d'origine végétale ou marine, et notamment les sucres, constituent des matières premières de choix pour la synthèse de nouveaux tensioactifs biocompatibles et biodégradables de structures extrêmement variées en fonction des applications visées. Le développement d'une chimie durable à partir des agroressources suppose non seulement une bonne disponibilité des matières premières, mais également la mise au point de procédés robustes, propres et sans rejet. Ces deux conditions ont été réunies dans le développement de nouveaux agents émulsifiants destinés à être produits industriellement à l'échelle de plusieurs milliers de tonnes par an.

Des applications plus fines, notamment dans les domaines de la cosmétologie et de la santé, demandent des tensioactifs de structures plus complexes. Les composés bolaformes présentés dans le dernier paragraphe sont des candidats intéressants notamment pour l'encapsulation et le relargage contrôlé de principes actifs, ou encore de l'ADN dans des objectifs de thérapie cellulaire ou génique.

Applications de composites argile-extrait glycoprotéique d'algues vertes dans le domaine de la cosmétique

La production énergétique mondiale provient à 80 % des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel...). Ces ressources sont par ailleurs largement utilisées dans de nombreux secteurs de l'industrie, et en particulier dans l'industrie plastique pour la fabrication d'emballage. La nécessité de trouver une alternative aux matières premières dont les réserves diminuent de manière significative et les considérations environnementales qui conduisent les industriels à mettre au point des procédés respectueux de l'environnement et de la santé humaine, passent par l'utilisation de ressources renouvelables. Les ressources agricoles, forestières et marines constituent une vaste réserve de composés à explorer qui peuvent être employés dans la synthèse de matériaux innovants.

Parmi les matières issues de la biomasse, les macroalgues marines représentent un formidable réservoir

encore très partiellement exploré, et parmi elles se trouvent les algues vertes. Chaque année, c'est en centaines de milliers de tonnes qu'elles s'échouent le long des plages bretonnes, constituant une véritable contrainte économique et un risque de santé publique pour les communes affectées. Autant cette biomasse, livrée à elle-même, se dégrade de manière polluante et toxique, autant elle recèle de nutriments et autres bienfaits de son vivant. Son utilisation représente donc une solution complémentaire, mais non de substitution, au combat contre le développement des marées vertes. Les recherches menées dans le cadre du programme européen Eureka Monalisa en collaboration avec la société Olmix et le CEVA (Centre d'étude et de valorisation des algues), ont visé à préparer de nouveaux matériaux par fonctionnalisation d'argiles *via* des extraits d'algues vertes. Ces matériaux hybrides génèrent une synergie issue des propriétés intrinsèques de chacun des constituants et ce, dans une démarche d'écoconception. Les résultats de ces travaux ont conduit à la mise au point de l'Amadéite® et au dépôt de deux brevets. La société Ephylla possède une licence d'exclusivité pour l'utilisation de l'Amadéite® dans le domaine de la cosmétique. Dans ce secteur en forte croissance, les produits doivent non seulement être confortables et agréables à utiliser mais aussi, et ce de plus en plus, être efficaces. Or l'efficacité dépend des actifs inclus dans les produits, qui ont pour rôle de stimuler ou renforcer l'épiderme. Ephylla a adapté et modulé la méthode de préparation de l'Amadéite® pour mettre au point une gamme de cosmétiques bioactifs comportant, entre autres, un préparateur solaire (Protectime®).

Après quelques généralités sur les actifs algaux et les argiles utilisées en cosmétique, la méthode de préparation de Protectime® ainsi que ses propriétés seront présentées dans les paragraphes suivants.

Les extraits d'algues en cosmétique

Riches en minéraux et polysaccharides, les algues trouvent des applications en cosmétique et notamment dans le domaine des épaississants. Par ailleurs, les algues rouges (*Chondrus crispus* avec le carraghénane) sont employées pour leur action reminéralisante, les brunes (*Laminaria digitata* avec l'alginate) pour leurs propriétés hydratantes, et les vertes (*Ulva lactuca*) pour leurs propriétés nourrissantes. Ces dernières, encore appelées ulves, ont la particularité de receler des quantités importantes de polysaccharides sulfatés comportant des sucres rares (rhamnose, galactose, xylose, acide glucuronique, acide iduronique) [18-20].

Dans les usages décrits ci-dessus, il s'agit essentiellement d'utiliser les polysaccharides et leur cortège minéral. Ephyra s'est davantage concentrée sur l'exploitation des protéines algales et leur bioactivité car, à l'état natif, les extraits d'algues vertes ne révèlent pas nécessairement tout leur potentiel biologique en cosmétique (voir ci-dessous, paragraphe sur la Protectime®). Il est donc nécessaire de trouver des voies d'activation et les argiles se sont révélées être de parfaits candidats.

Les argiles

Les argiles sont des matières naturelles très abondantes. Le terme argile désigne généralement un matériau du sol et des sédiments, composé majoritairement de différents minéraux argileux et d'autres minéraux associés. Dans le langage courant, le terme argile est employé pour désigner les minéraux argileux connus sous le nom de phyllosilicates. La caractéristique essentielle de ces composés est d'avoir une charpente minérale constituée par des empilements de feuillets formés de couches de tétraèdres d'oxyde de silicium (1 ou 2) fixée sur une couche d'octaèdres d'oxyhydroxyde d'aluminium, de fer ou encore de magnésium. L'une des argiles la plus usitée est la montmorillonite. La substitution naturelle partielle de l'aluminium par du magnésium dans la couche octaédrique de la montmorillonite crée localement des déficits de charges positives qui sont compensés par la présence de cations dans l'espace interfoliaire (figure 14).

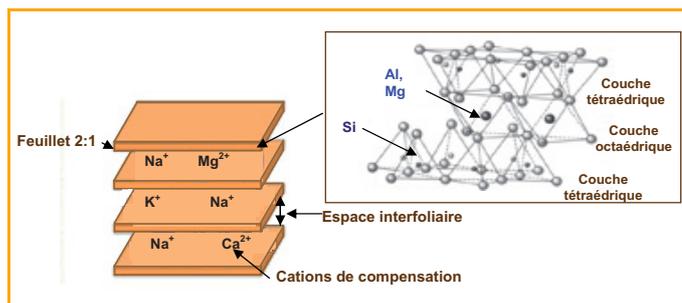


Figure 14 - Représentation schématique de la structure de base de la montmorillonite.

Ces cations sont appelés cations échangeables car ils peuvent être remplacés par d'autres cations minéraux ou organiques. Dans certains cas, cela conduit à une augmentation significative de l'écartement interfoliaire. Les applications cosmétiques des argiles tiennent à la conjonction de diverses propriétés. Tout d'abord, les propriétés d'absorption qui permettent par exemple de dégraisser les cheveux tout en les rendant brillants, puis les propriétés d'adsorption, mises à profit pour retenir les impuretés présentes sur la peau, toxines et bactéries, permettant d'entretenir et de nettoyer la peau. Viennent ensuite les propriétés acides, pour équilibrer le pH de la peau et détruire les germes, et enfin les propriétés rhéologiques et en particulier leur thixotropie induisant une facilité d'étalement avec une bonne tenue après application.

Préparation et objectivation de l'activité biologique de Protectime®

Dans notre univers urbain quotidien, nous sommes soumis à de multiples pollutions telles que les gaz des pots d'échappement ou encore le tabac. Ainsi une multitude de

fines particules viennent se déposer à la surface de notre peau et l'agressent par action oxydative *via* des radicaux libres. Notre épiderme investit beaucoup d'énergie pour lutter contre l'oxydation de ces radicaux libres. Ceci conduit à l'épuisement des cellules de l'épiderme et à leur apoptose qui correspond à une mort précoce (vieillesse accélérée). Il s'avère donc nécessaire d'aider notre peau à parer ces attaques radicalaires.

Inspirée du procédé de préparation de l'Amadéite® [21-22], la méthode de synthèse de Protectime® consiste à mettre en contact une suspension aqueuse de montmorillonite naturelle en présence d'extrait glycoprotéique d'*Ulva Lactuca* par un procédé respectueux de l'environnement s'inscrivant dans une logique de développement durable. L'intercalation de ces extraits induit une augmentation de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. L'action biochimique des glycoprotéines natives de l'algue a été comparée à l'action des glycoprotéines intercalées dans l'argile (Protectime®). Pour les différentes concentrations testées, Protectime® assure une activité anti-oxydante significativement supérieure à celle des glycoprotéines natives [23] (figure 15). L'actif agirait ainsi par effet leurre sur les attaques oxydatives internes et externes de la peau. L'activité anti-radicalaire a été réalisée par la méthode de piégeage du radical diphénylpicryl-hydrazol (DPPH).

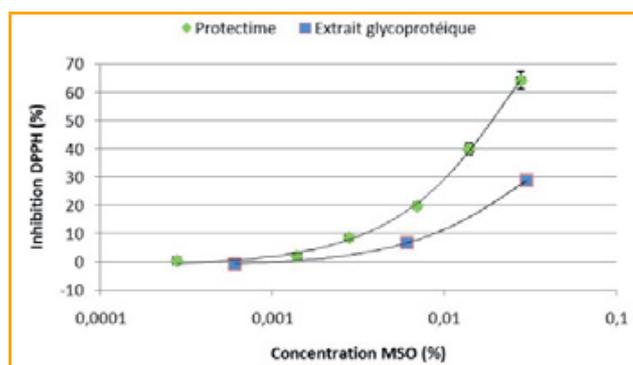


Figure 15 - Comparaison de l'activité anti-radicalaire de Protectime® et de l'extrait glycoprotéique seul [23] (MSO : matière sèche organique).

Le tissu épidermique est constitué des différents types cellulaires dont la cohésion est assurée par la matrice extracellulaire (MEC), elle-même constituée d'eau et de polymères protéiques. Ceux-ci sont principalement constitués de collagène (qui assure la fermeté de la peau) et d'élastine (qui participe majoritairement à l'élasticité de la peau). Le collagène et l'élastine subissent une dégradation par oxydation physiologique, c'est-à-dire par voie enzymatique (catabolisme). Les radicaux libres exercent un stress qui influence directement cette voie catabolique.

Comme on peut l'observer sur la figure 16, l'utilisation de Protectime®, à une concentration de 0,1 %, permet d'inhiber l'activité élastasique d'environ 28 % (l'inhibition traduit la capacité à bloquer l'activité des élastases qui sont responsables de la dégradation de l'élastine). Pour des concentrations supérieures de l'actif (1 %), l'inhibition atteint 94 %. Dans les conditions expérimentales retenues, Protectime® inhibe significativement l'activité des collagénases comme on peut l'observer sur la figure 17.

Lorsque les cellules sont soumises à un choc thermique, suite à une exposition solaire ou un échauffement, la production intracellulaire de « heat shock proteins » (HSP 70) augmente. Or la présence de Protectime® à très faible

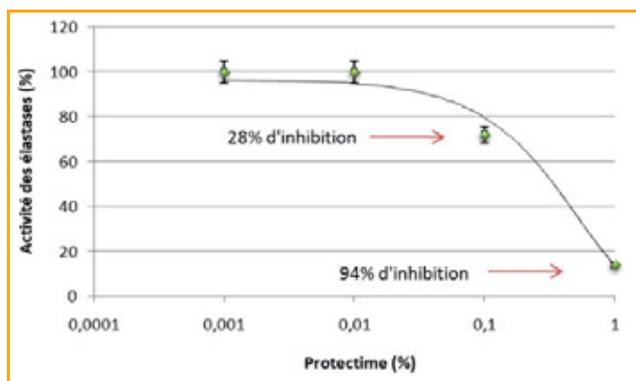


Figure 16 - Inhibition de l'activité des élastases par Protectime® évaluée à l'aide d'un kit commercial EnzCheck (Molecular Probes).

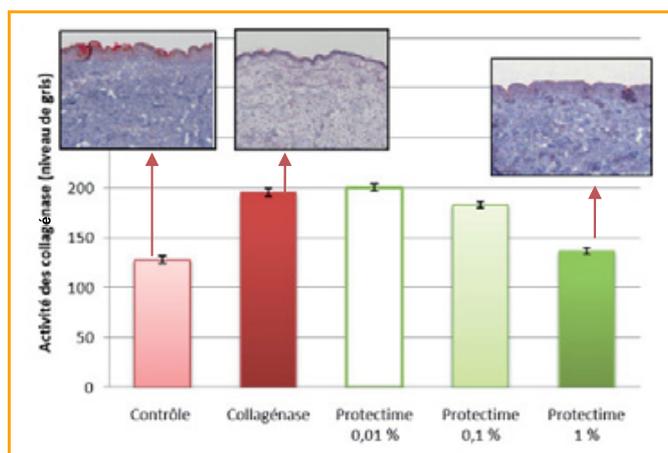


Figure 17 - Dégradation de collagène par collagénase en présence ou absence de Protectime®. Plus le niveau de gris est élevé, moins la dégradation est importante.

concentration limite de manière significative l'apparition de ce type de protéines (figure 18). Cela indique que Protectime® induit le rétablissement cellulaire ou encore réduit significativement le stress cellulaire qui s'exprime par la production de HSP 70. Protectime® peut ainsi éviter ou limiter le stress cutané suite à une exposition solaire ou un échauffement, ce qui va dans le sens de la préservation de l'intégrité du tissu et du renforcement cellulaire.

L'une des hypothèses permettant de soutenir cet argument résiderait dans la capacité de Protectime®

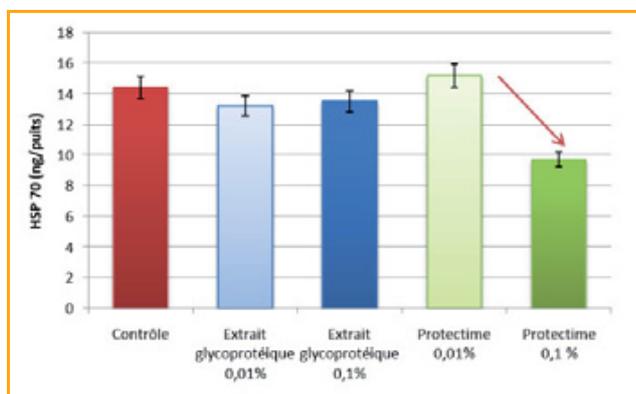


Figure 18 - Production kératinocytaire* de HSP 70 dans les conditions de culture classique en absence et en présence de l'actif Protectime®.

* Le kératinocyte est une cellule constitutive de la couche superficielle de la peau et des phanères⁽¹⁾.

à fournir des cibles « leurres » aux attaques radicalaires générées par le choc thermique. La figure 18 met en avant une différence d'activité au niveau des HSP 70 entre Protectime® et l'extrait glycoprotéique correspondant. Pour différentes concentrations, l'extrait glycoprotéique n'a pas d'influence significative sur le taux de production d'HSP 70. Au contraire, Protectime® diminue la sollicitation de la production d'HSP 70 de manière dose dépendante. À une concentration de 0,1 %, une diminution de la production d'HSP 70 de l'ordre de 42 % est observée.

Au-delà de cet effet sur les HSP 70, Protectime® doit être capable, dans le cadre de l'hypothèse formulée dans le paragraphe précédent, de limiter les dégâts infligés à la peau lors d'un stress. Afin de vérifier cela, l'effet de l'actif sur l'apparition de cellules P53 positives a été évalué. Lors d'une exposition au soleil, les rayonnements ultraviolets de type UVB peuvent causer des dommages au niveau de l'ADN des cellules épidermiques, notamment les kératinocytes. La protéine P53 est alors mobilisée pour procéder à la réparation des dommages de l'ADN ; cette protéine est ainsi une molécule indispensable au maintien de l'intégrité de la cellule et de son génome.

La présence de Protectime® à une concentration de 0,001 % limite la sollicitation des protéines P53 jusqu'à 74 % après une exposition aux UVB (figure 19). Cela signifie que le noyau cellulaire n'est pas endommagé. L'actif induit donc une meilleure tolérance cellulaire aux UVB et évite la dégradation ou l'altération du génome.

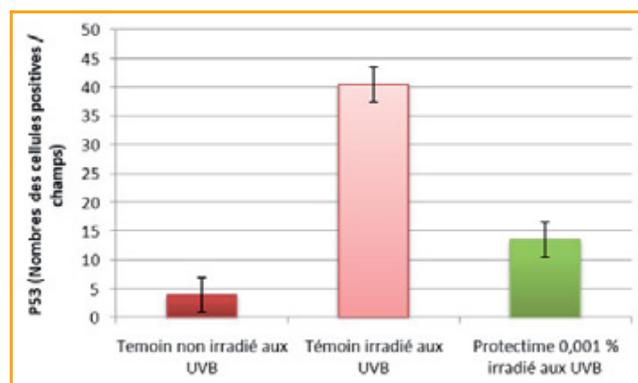


Figure 19 - Effets des UVB sur la présence de protéines P53 dans des explants* de peau humaine en absence et en présence de l'actif Protectime®.

* Explant : fragment d'un organisme vivant cultivé *in vitro*.

L'épiderme, les cheveux et les phanères⁽¹⁾ contiennent des pigments constitués de mélanines, produites par des cellules spécialisées, les mélanocytes. La mélanogénèse est responsable du processus de bronzage. La mélanine est la protéine physiologique qui assure la protection cutanée et cellulaire vis-à-vis des UV. Les résultats obtenus démontrent que Protectime® est capable, sans rayonnement UV, de stimuler la mélanogénèse (figure 20). La voie métabolique d'induction est différente de celle des UV. En effet, la stimulation simultanée des deux effecteurs (Protectime® + UVB) génère une synergie (l'effet obtenu est nettement supérieur à l'effet cumulé), ce qui sous-entend un « cross talk »⁽²⁾ de deux voies métaboliques.

Conclusion

L'exposition solaire engendre des contraintes oxydatives et thermiques. Ces dernières induisent des lésions directes

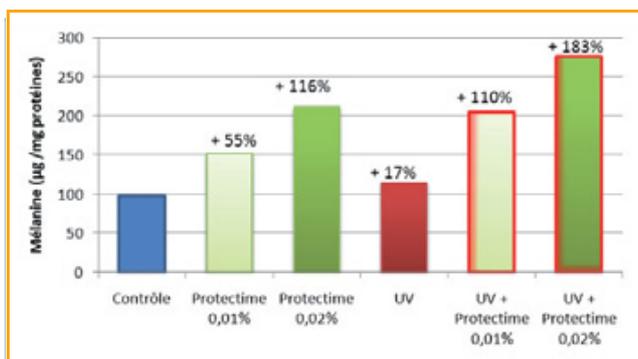


Figure 20 - Synthèse comparée de mélanine en présence de Protectime® et/ou d'UV dans un modèle de mélanocytes humains en culture monocouche.

sur l'ADN, mais aussi indirectes sur la structure des cellules et de la matrice extracellulaire qui constituent l'épiderme. Au cours de ces essais, l'amélioration de la capacité cellulaire à se protéger du soleil a été mise en évidence. La protection naturelle de la peau est accentuée grâce à Protectime® (par la stimulation de la mélanogenèse). Les lésions directes sur le génome sont atténuées très probablement par effet leurre (effet mis en avant grâce à la diminution de la sollicitation des protéines P53). Le stress oxydatif physiologique est fortement limité au niveau de la matrice extracellulaire (par inhibition de l'activité des collagénases et des élastases), mais aussi au niveau intracellulaire (effet mis en avant grâce à la diminution de la sollicitation des HSP 70).

La réelle pertinence du mécanisme d'activation des extraits glycoprotéiques par l'argile a également pu être démontrée. En effet, Protectime® limite la production de HSP 70 alors que l'extrait glycoprotéique n'a aucune action. À doses équivalentes, une efficacité anti-oxydante beaucoup plus élevée a été observée avec l'actif par rapport à l'extrait glycoprotéique.

La technologie utilisée pour la préparation de Protectime® est ainsi une voie attractive pour le développement de nouveaux actifs cosmétiques performants.

Solvants et hydrotropes dérivés d'un synthon hydrophile biosourcé : l'isosorbide

Parmi les nombreux synthons hydrophiles issus de ressources renouvelables, très peu sont accessibles à suffisamment large échelle et à prix raisonnables pour être utilisés en tant que tête polaire dans la synthèse d'amphiphiles « verts » à l'échelle industrielle. Actuellement, les principales molécules d'intérêt sont le saccharose, le glucose, le glycérol et le sorbitol. La filière amidon fournit deux de ces principaux synthons : le glucose, qui conduit à la famille des alkylpolyglucosides (APG), et le sorbitol, dont la monodéshydratation fournit les sorbitans, qui servent eux-mêmes de base polaire pour accéder aux esters de sorbitan (Span® et Tween®). Ces utilisations des sucres et polyols en tant que synthons polaires sont cependant relativement restreintes. Si l'on prend l'exemple du sorbitol, sur les 1 666 700 t consommées dans le monde en 2007, seuls 7 % ont servi à la synthèse de tensioactifs. Les utilisations sous forme non transformée dans les produits d'hygiène (principalement les dentifrices), les produits alimentaires et confiseries et comme intermédiaire pour la production de vitamine C ont représenté 78 % de la consommation mondiale [24].

L'isosorbide est un diol bicyclique parfaitement défini et obtenu avec une grande pureté (> 99 %) par double déshydratation du sorbitol (figure 21). Roquette, premier producteur mondial de polyols (sorbitol, maltitol, xylitol, mannitol...) possède plus de 50 % des parts du marché mondial, en particulier avec le sorbitol. L'implantation de ses sites de production de sorbitol en Europe, en Asie et aux États-Unis lui permet d'être le mieux placé pour développer industriellement l'isosorbide dans les prochaines années.

Roquette est aussi le chef de file du programme BioHub®, lancé en 2006 et soutenu par OSEO, qui vise à développer de nouvelles filières de production de produits chimiques à partir des ressources céréalières [25]. Au sein de ce programme, la plate-forme « Isosorbide et dérivés » a pour objet de développer une filière isosorbide afin d'atteindre, par effet d'échelle, un prix de revient compétitif

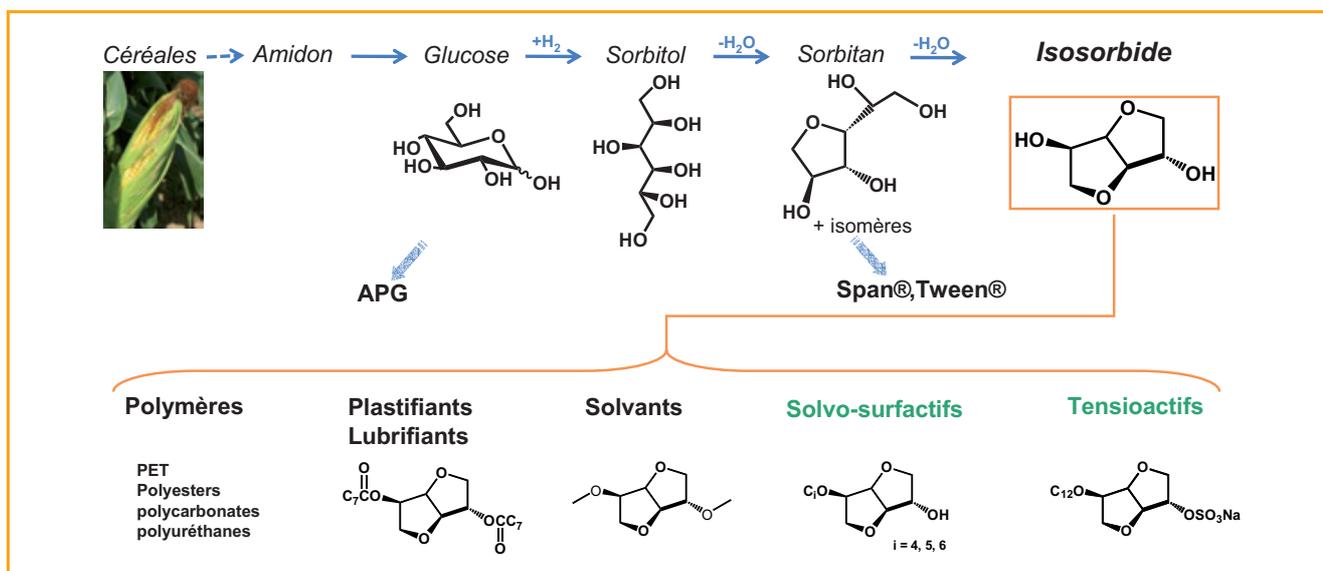


Figure 21 - Filière de l'amidon et dérivés de l'isosorbide actuellement développés (en noir) et en cours d'étude (en vert).

par rapport aux produits du marché issus de la pétrochimie. L'isosorbide donne accès à de nombreux dérivés présentant des performances en application égales ou supérieures à celles de leurs homologues issus de la pétrochimie (figure 21). L'isosorbide est actuellement développé en tant que monomère inséré dans des chaînes macromoléculaires de type polyesters, polyéthylènes ou polycarbonates (en remplacement du bisphénol A) dont il améliore les propriétés, mécaniques et thermiques notamment. Il est aussi employé pour la synthèse de diesters, utilisés comme lubrifiants et plastifiants du PVC et offrant ainsi une alternative biosourcée aux phtalates. Roquette a lancé une unité pilote de production de diesters d'isosorbide (Demoplant) en juin 2008 d'une capacité de 100 t/an. Un Demoplant pour la production d'isosorbide, d'une capacité supérieure à 1 000 t/an est également opérationnel depuis avril 2007. Ces différentes réalisations seront suivies de la construction d'unités industrielles sur ces sites répondant à l'appellation bioraffinerie.

La disponibilité grandissante de l'isosorbide, diol biosourcé, non toxique, biodégradable et stable thermiquement, permet d'envisager de développer une nouvelle « filière isosorbide » pour l'obtention de composés de type solvants, hydrotropes ou tensioactifs à partir de matières premières renouvelables céréaliers.

Le DMI : un « solvant vert »

La diméthylation de l'isosorbide conduit au diméthylisosorbide (DMI), un solvant « vert » non toxique, qui trouve à l'heure actuelle ses principales applications en cosmétique et pharmacie. Le DMI est par exemple utilisé dans la formulation d'autobronzants, dont il facilite l'étalement sur la peau et la pénétration de l'actif hydrophile, la dihydroxyacétone, dans les couches supérieures de l'épiderme [26]. Un des objectifs du programme BioHub® est de trouver de nouvelles applications industrielles pour ce solvant biosourcé, afin d'en développer l'utilisation. Une caractéristique fondamentale du DMI, point clé pour le développement d'applications, est son caractère non COV (composé organique volatil), puisque sa pression de vapeur est inférieure à 10 Pa pour des températures inférieures à 40 °C. Il est de plus complètement miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques courants, à l'exception des alcanes et des huiles minérales.

Une application potentielle du DMI est son utilisation en tant qu'agent de coalescence pour les peintures latex à base aqueuse. Le DMI a été comparé à des agents de coalescence classiques tels que le Texanol® (2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate) et le DEGBE (diéthylène glycol butyl éther ou C₄E₂) pour la formulation d'une peinture en phase aqueuse basée sur une émulsion de latex type styrène acrylique (Craymul® 2423). Le DMI permet d'obtenir un film de bonne qualité exempt de craquelures (figure 22), tout en jouant le rôle de co-solvant. En effet, les agents de coalescence classiques, tels que le Texanol®, tendent à réduire le temps « ouvert » de la peinture, c'est-à-dire le temps pendant lequel les défauts du film de peinture (traces de pinceau par exemple) peuvent être éliminés. Un co-solvant, comme le monopropylène glycol (MPG, (±)-1,2-propanediol), doit alors être ajouté pour compenser cette diminution du temps ouvert. De part sa haute compatibilité avec la résine styrène acrylique et sa forte affinité pour l'eau, le DMI joue successivement le rôle de co-solvant puis d'agent de coalescence.

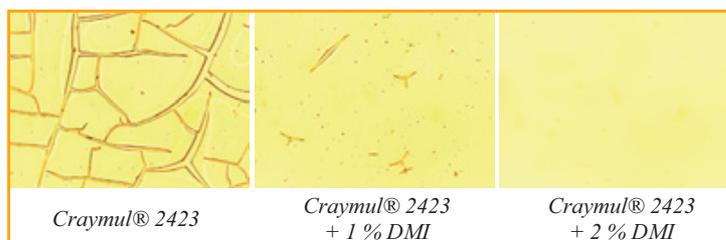


Figure 22 - Utilisation du diméthylisosorbide (DMI) comme agent de coalescence d'une peinture latex. Illustration de l'amélioration de la qualité du film obtenu par incorporation de DMI dans la formule (microscopie optique, grossissement x 100).

Une autre application potentielle est l'utilisation du DMI en tant qu'agent compatibilisant dans les formules de liquides détergents concentrés. Dans ce type de produits, un composé hydrotrope doit être ajouté pour permettre l'obtention de formules fluides et limpides par déstructuration des phases cristallines liquides formées par les tensioactifs présents à fortes concentrations. Le DMI semble posséder de bonnes propriétés d'agent compatibilisant, comparables à celle du MPG qui est un hydrotrope classiquement utilisé dans ce genre d'applications [27].

« Solvo-surfactifs » à base d'isosorbide

La monoalkylation de l'isosorbide permet l'obtention de composés amphiphiles à chaîne courte que l'on nomme parfois « solvo-surfactifs », car ils cumulent certaines propriétés des solvants (bas poids moléculaire, volatilité, capacités de solubilisation...) et des tensioactifs (activité de surface, auto-association...). Les solvo-surfactifs industriels les plus courants sont les éthers de (poly)éthylèneglycol à chaîne courte (C_iE_j), dont les plus simples (i = 1 à 4) sont miscibles à l'eau et à de nombreux solvants organiques et présentent de ce fait un très bon pouvoir de solubilisation de composés hydrophobes dans l'eau (colorants, parfums, salissures grasses...). Ils ont connu un essor industriel considérable depuis les années 60 dans les secteurs des peintures, encres et produits de nettoyage. Cependant, depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux dénoncent la toxicité, et plus particulièrement la reprotoxicité des éthers de glycol à chaîne courte, certains d'entre eux étant désormais classés dans les catégories 2 et 3 de substances « toxiques pour la reproduction » et interdits en France dans les produits à usage domestique. Même si les solvo-surfactifs tels que le C₄E₁ ou le C₆E₂ ne présentent pas de toxicité avérée et sont toujours autorisés, la famille des éthers de glycol a mauvaise presse auprès des consommateurs et des formulateurs. Si l'on ajoute à cela la « tendance verte » actuelle, le développement de solvo-surfactifs issus de ressources renouvelables représente un réel enjeu [28].

L'isosorbide possède deux fonctions alcools qui ne sont pas équivalentes, l'hydroxyle en *endo* (position 5) formant une liaison hydrogène avec l'oxygène du cycle adjacent. Ainsi, deux séries de solvo-surfactifs peuvent être obtenues lors de la monoalkylation de l'isosorbide (figure 23).

Lorsque l'hydroxyle en position *exo* reste libre (série C_i|*iso-endo*), la tête isosorbide apporte une hydrophilie légèrement supérieure à deux motifs éthylène glycol, alors que la contribution hydrophile est réduite à un motif lorsque cette position est substituée (série C_i|*iso-exo*). Le C₅|*iso-endo* est un solvo-surfactif non COV et miscible à l'eau en toutes

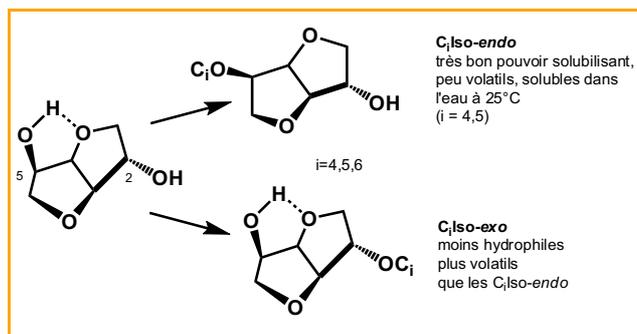


Figure 23 - Les deux séries de solvo-surfactifs obtenues par monoalkylation de l'isosorbide.

proportions à température ambiante. Ce composé possède une concentration minimale d'agrégation (CMA) (environ 6 % massique) ainsi qu'une propriété rare, typique des amphiphiles polyéthoxylés C_iE_j, à savoir un point de trouble (~ 40°C) au-dessus duquel une solution aqueuse de C₅Iso-endo se sépare en deux phases [29]. Grâce à sa meilleure amphiphilie, il est plus performant qu'un solvo-surfactif éthoxylé classique, le C₄E₁, dans les tests de solubilisation d'une molécule hydrophobe modèle (figure 24) et dans les tests de nettoyage de surfaces dures (figure 25).

Tout comme le DMI, les solvo-surfactifs de type monoalkyléther d'isosorbide sont non COV et peuvent être envisagés pour des applications nécessitant une évaporation lente et progressive, par exemple comme agents de

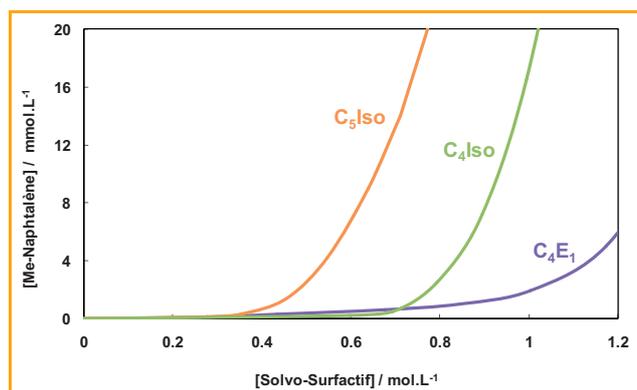


Figure 24 - Solubilisation d'une molécule hydrophobe modèle (1-méthylnaphtalène) par des solutions aqueuses de solvo-surfactifs dérivés de l'isosorbide (C₅Iso, C₄Iso, série -endo) ou de l'éthylène glycol (C₄E₁). D'après [29].

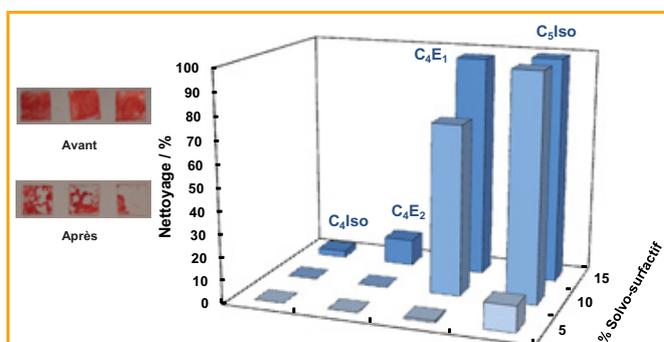


Figure 25 - Comparaison de solvo-surfactifs dérivés de l'isosorbide (C₅Iso, C₄Iso, série -endo) et de l'éthylène glycol (C₄E₁, C₄E₂) vis-à-vis d'un test de nettoyage de plaques de verre salies par un sébum modèle additionné d'un colorant hydrophobe. D'après [27].

coalescence pour les peintures à base aqueuse, ou une évaporation en film mince comme dans les liquides de nettoyage de surfaces vitrées.

Vers des tensioactifs à base d'isosorbide

Un seul motif isosorbide ne peut pas servir de tête polaire pour des tensioactifs typiques comportant une chaîne alkyle en C₁₂. En effet, son hydrophilie relativement faible ne conférerait pas à l'alkylisosorbide une solubilité dans l'eau suffisante pour lui permettre de former des micelles. Il est donc naturel de penser à substituer le deuxième hydroxyle de l'isosorbide par un groupement polaire augmentant l'hydrophilie globale de la molécule. On pourra ainsi décliner toute une palette de surfactifs contenant l'isosorbide et évaluer l'apport de ce motif à stéréochimie définie aux propriétés physico-chimiques et fonctionnelles.

Un premier composé, en cours d'étude, présente des propriétés fonctionnelles tout à fait intéressantes. Un motif isosorbide a été inséré entre une chaîne dodécyle et une fonction sulfate, afin de mimer deux tensioactifs largement utilisés dans les détergents et les produits d'hygiène corporelle, le SDS (dodécylsulfate de sodium) et le LES (lauryléther sulfate de sodium) (figure 26). Le LES étant moins irritant que le SDS, il est préféré dans les produits en contact avec la peau (c'est un constituant essentiel des shampoings). Il serait intéressant de pouvoir remplacer ce produit, obtenu par éthoxylation et donc d'origine pétrolière, par un tensioactif comportant un motif issu de ressources renouvelables. Les premières études sont prometteuses puisqu'elles montrent que le « SDIsoS » présente des propriétés moussantes comparables au SDS à concentration quatre fois plus faible.

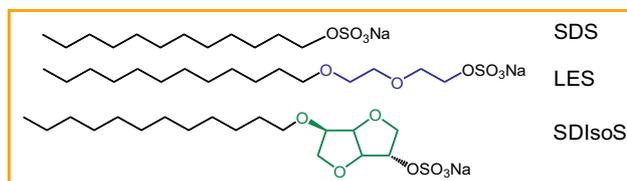


Figure 26 - SDIsoS : tensioactif à pouvoir moussant à base d'isosorbide, en remplacement du SDS ou du LES.

Le développement d'une chimie basée sur ce diol d'origine renouvelable, disponible, parfaitement défini et présentant une très bonne stabilité thermique et chimique constitue un défi majeur pour les chercheurs et les industriels. Il pourrait en effet déboucher sur le remplacement des fragments polyoxyde d'éthylène omniprésents dans les domaines des solvants, des tensioactifs et des polymères, par des motifs totalement végétaux comprenant l'isosorbide.

Conclusion

Toutes ces illustrations montrent bien la place indéniable des ressources renouvelables pour le développement de molécules fonctionnelles, d'intermédiaires de synthèse ou de synthons, au sein de la chimie durable. Leur intégration dans des raffineries végétales se fera d'autant plus facilement que leur disponibilité est importante, leur coût réduit pour des performances accrues et que les procédés mis en œuvre répondent bien aux critères de la chimie verte.

L'engagement des gouvernements dans des politiques volontaristes d'utilisation des agroressources, en substitution des ressources fossiles, accroît fortement la recherche et le

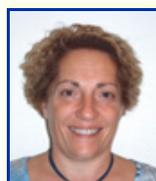
développement dans ce domaine, comme en témoigne la forte contribution des laboratoires des écoles de la Fédération Gay-Lussac. Le croisement des connaissances acquises sur les molécules issues du carbone fossile avec celles du carbone végétal est une des clés de l'innovation à venir. De même, le développement de nouveaux procédés – outils catalytiques plus spécifiques, nouveaux milieux réactionnels plus respectueux de l'environnement (fluides supercritiques, liquides ioniques ou l'eau) – permettra d'élargir la gamme des produits issus de la biomasse.

Le domaine végétal et marin, dont les réserves terrestre et maritime sont estimées à 35 000 milliards de tonnes et qui s'enrichit de 35 milliards de tonnes par an par photosynthèse, représente bien une véritable manne renouvelable, idéale pour alimenter l'industrie chimique de demain.

Notes et références

(1) *Phanère* : terme désignant les productions destinées à protéger la peau (poils, cheveux, ongles).
 (2) *Cross-talk* : « interaction » entre deux voies métaboliques.
 [1] Yap R., *Oils & Fats International*, **2009**, 25(3), p. 36.
 [2] Heming M., Claude S., *OCL*, **2006**, 13(2-3), p. 160.
 [3] Yoo J.W., Mouloungui Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2003**, 146, p. 757.
 [4] Yoo J.W., Gaultier N., Mateo S., Mouloungui Z., 5th International conference on solvothermal reactions (ICSTR), East Brunswick, NJ, E.-U., R.E. Riman (ed.), **2002**, p. 102.
 [5] Yoo J.W., Mouloungui Z., Proceedings of Joint ISHR & ICSTR, K. Yanagisawa, Q. Feng (eds), Kochi, Japon, **2000**, p. 237.
 [6] Yoo J.W., Mouloungui Z., Gaset A., US Patent 6316641, **2001** ; EP 98 913 851.6, **1998** ; PCT/FR 98/00451, **1999** ; WO 9840371, **1998**.
 [7] Hansen C.M., *J. Paint Technol.*, **1967**, 39, p. 104.
 [8] Mouloungui Z., Pelet S., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2001**, 103, p. 216.
 [9] Len C., Postel D., Ronco G., Villa P., Brevet FR 9506696, **1994**, publié n° 27 35 130, **1996**.
 [10] Len C., Postel D., Ronco G., Villa P., *J. Carbohydr. Chem.*, **1997**, 16, p. 1029.
 [11] Len C., Postel D., Ronco G., Villa P., Goubert C., Jeurault E., Mathon B., Simon H., *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, p. 3.
 [12] Ferrières V., Bertho J.N., Plusquellec D., *Carbohydr. Res.*, **1998**, 311, p. 15.
 [13] Roussel M., Benvegnu T., Lognoné V., Le Deit H., Soutrel I., Laurent I., Plusquellec D., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, p. 3085.
 [14] Ferrières V., Benvegnu T., Lefeuvre M., Plusquellec D., Mackenzie G., Watson M.J., Haley J.A., Goodby J.W., Pindak R., Durbin M.K., *Perkin Trans. II*, **1999**, p. 951.
 [15] Goodby J.W., Görtz V., Cowling S.J., Mackenzie G., Martin P., Plusquellec D., Benvegnu T., Boullanger P., Lafont D., Queneau Y., Chambert S., Fitremann J., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, p. 1971.
 [16] Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiègre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegnu T., *Green Chem.*, **2008**, 10, p. 318.
 [17] Roussel M., Lognoné V., Plusquellec D., Benvegnu T., *Chem. Commun.*, **2006**, p. 3622.

[18] Lahaye M., Robic A., *Biomacromolecules*, **2007**, 8, p. 1765.
 [19] Robic A., Bertrand D., Sassi J.F., Herat Y., Lahaye M., *Journal of Applied Phycology*, **2009**, sous presse.
 [20] Robic A., Rondeau-Mouro C., Sassi J.F., Lerat Y., Lahaye M., *Carbohydrate Polymers*, **2009**, sous presse.
 [21] Demais H., Brendle J., Le Deit H., Laza A.L., Lurton L. Brault D., WO 2006/030075, **2009**.
 [22] Laza A.-L., Jaber M., Miehé-Brendlé J., Le Deit H., Demais H., Delmotte L., Vidal L., *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, **2007**, 7(11), p. 1.
 [23] Blois M., *Nature*, **1958**, 181, p. 1199.
 [24] Estimations du *Chemical Economics Handbook*, SRI International, **2008**.
 [25] www.biohub.fr
 [26] Rossi P., Wiechers J.W., Kelly C., *Cosmetics & Toiletries Magazine*, **2005**, 120, p. 107.
 [27] Durand M., Zhu Y., Molinier V., Féron T., Aubry J.-M., *Journal of Surfactants and Detergents*, 2009, doi: 10.1007/s11743-009-1128-4.
 [28] Zhu Y., Hydrotropes et tensioactifs non ioniques à tête polaire dérivée de polyols : isosorbide, glycérol et éthylène glycol, Thèse de doctorat, Université Lille 1, 2008.
 [29] Zhu Y., Durand M., Molinier V., Aubry J.-M., *Green Chemistry*, **2008**, 10, p. 532.



F. Silvestre

Françoise Silvestre (*coordinatrice*) est professeur au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle et **Zéphirin Mouloungui**, directeur de recherche INRA, à l'ENSIACET-INP Toulouse¹.

Jean-Marie Aubry est professeur, **Morgan Durand** et **Aurélie Lavergne**, doctorants, **Valérie Molinier**, maître de conférences, et **Ying Zhu**, post-doctorant, à l'ENSC Lille².

Thierry Benvegnu et **Daniel Plusquellec** sont professeurs à l'ENSC Rennes³/Université Européenne de Bretagne.

Jocelyne Brendlé est professeur à l'ENSC Mulhouse⁴.

Christophe Len est professeur à l'ESCOM⁵.

1 ENSIACET Toulouse, Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INPT-ENSIACET, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4.
 Courriel : francoise.silvestre@ensiacet.fr
 2 ENSC Lille, LCOM, Équipe « Oxydation et physico-chimie de la formulation », UMR CNRS 8009, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.
 3 ENSC Rennes, UMR CNRS 6226, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7.
 4 ENSC Mulhouse, Équipe « Matériaux à porosité contrôlée » (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), LRC CNRS 7228, Université de Haute-Alsace, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
 5 ESCOM, Université de Technologie de Compiègne (UTC), 1 allée du Réseau Jean-Marie Buckmaster, 60200 Compiègne.

